

Preparation of metallocene catalysts for polymerization of olefins.Patent Number: ㊦ EP0426637, A3, B1, B2

Publication date: 1991-05-08

Inventor(s): EWEN JOHN A (US); ELDER MICHAEL J (US)

Applicant(s):: FINA TECHNOLOGY (US)

Requested

Patent: ㊦ JP3207703

Application

Number: EP19900870174 19901009

Priority Number

(s): US19890419046 19891030

IPC

Classification: C08F4/603 ; C08F4/76 ; C08F10/00

EC

Classification: C08F10/00

Equivalents:

CA2027123, CN1028641B, CN1033457B, CN1051311, CN1105673, DE69018376D,
DE69018376T, ES2071086T, GR3015700T, ㊦ JP11315111, JP2943310B2, JP3224789B2,
KR165843**Abstract**

This invention uses a new method of producing ionic metallocene compounds. These compounds are useful as catalysts for polymerization of olefins, primarily propylene. This method uses an ionizing agent which ionizes the neutral metallocene compound. The ionizing ionic compound does not contain an active proton and contains a carbonium, oxonium or sulfonium cation. The anion of the ionizing ionic compound is not coordinated or is only loosely coordinated to the metallocene cation and is chemically unreactive with the metallocene cation. One such compound is triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)boronate. The process of making catalysts with this invention produces catalysts having high activity and does not produce by-products which can inhibit catalyst activity. This new synthesis is a clean reaction which does not produce a Lewis base. The process generates active catalysts by removing a methyl anion from a group IV metallocene derivative.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-207703

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月11日

C 08 F 10/00

C 07 F 17/00

C 08 F 4/603

M F C

8619-4H

8016-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合触媒の製造法

⑯ 特 願 平2-288599

⑰ 出 願 平2(1990)10月29日

優先権主張 ⑱ 1989年10月30日 ⑲ 米国(US) ⑳ 419046

㉑ 発 明 者 ジョン・ユーエン アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・ケントウッドアベニュー 16615

㉒ 発 明 者 マイケル・ジェイ・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77546フレンズウッド・ストーンレツジ 706

㉓ 出 願 人 ファイナ・テクノロジー アメリカ合衆国テキサス州75221グラス・ビーオーボックス 410
・インコーポレーテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1. [発明の名称]

オレフィン重合触媒の製造法

2. [特許請求の範囲]

1. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、そして

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させる、

ことを含んでなる、但し

メタロセンの中性誘導体が一般式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第三、IV、V又はVI族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つの

Rだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものであり、

イオン化イオン性化合物は活性プロトンを含わず且つカルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物のアニオンは、メタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず且つメタロセンカチオンと化学的に反応しない、触媒の製造法。

2. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させ、そして

c) この触媒を重合条件下にオレフィンと接触させる、

ことを含んでなる、但し

カチオンである。イオン性化合物のカチオン[C]はメタロセンと反応してイオン対を生成する。アニオン[A]は配位しておらず、或いはカチオンメタロセンと強くだけに配位している。

次の反応は上記反応を行なうために使用された。
1 電子酸化—この方法は「カチオン性ジシクロペンタジエニルジルコニウム (IV) アルキル錯体」、M. ボフマン (Bochmann) L. M. ウイルソン (Wilson)、J. ケム・ソク・コミュン (Chem. Soc. Commun.), 1610~1611 (1985) ; 「カチオン性アルキルビス (シクロペンタジエニル) チタニウム錯体」、M. ボフマン、L. ウイルソン (Wilson)、オルガノメタリックス (Organometallics), 6, 2556~2563 (1987) ; カチオン性アルキルビス (シクロペンタジエニル) チタン錯体における挿入反応、M. ボフマン (Bochmann)、L. ウイルソン (Wilson)、オルガノメタリックス, 7, 1147~1154 (1987) によって例示されている。

ヨーロッパ特許第277,003号は、ターナ

がこの発明を例示する :

トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 + ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル →

$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}] [\text{BPh}_4] + \text{CH}_4 + \text{トリ (n-ブチル) N}.$

プロトン化反応の副生物はルイス塩基 (アミン) であり、そのいくつかはカチオンに配位することができ、従って触媒活性を妨害する。出発物質は触媒毒となる特別なアミンが生成するのを避けるために注意深く選択しなければならない。更に触媒及びこの触媒で製造される重合体は望しくない且つ有毒な残存アミンを含有する。

配位子の引き抜き—配位子の引き抜き法は、「多重金属—炭素結合」、R. R. シュロック (Schrock)、P. R. シャープ (Sharp)、J. アム・ケム・ソク (Am. Chem. Soc.), 100 (8)、2389~2399 (1978年4月2日) に例示されている。

殆どどの公知の方法においては、メチルアルミノキサン (MAO) を共触媒として作用せしめる

—(Turner)の、プロトン化法によって製造される触媒についての研究に関する。ビス (シクロペンタジエニル) 金属化合物は、プロトンを供与するカチオン及び複数のホウ素原子を有するアニオンをもつ化合物と組合せられる。例えば次の反応はこの発明を例示する :

ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル + N, N-ジメチルアニリニウムビス (7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (Ⅲ) → $[\text{Cp}_2\text{HfMe}] [\text{B}] + \text{CH}_4 + \text{N, N-ジメチルアニリン}.$

但し [B] は 7, 8-ジカルバウンデカボランである。

ヨーロッパ特許第277,004号は、ターナーの、プロトン化法によって製造される触媒についての研究に関する。ビス (シクロペンタジエニル) 金属化合物は、金属化合物の配位子と不可逆的に反応するカチオン及び金属又は金属性イオンの周囲に複数の親油性基をもつアニオンを有するイオン性化合物と一緒にされる。例えば次の反応

べくメタロセン化合物と共に添加する。MAOの機能はアルキル化を開始し、メタロセン化合物のイオン化を促進する。共触媒は触媒活性を減ずる毒物を減少させる捕捉剤である。現在公知の方法は大過剰のMAOの添加を必要とする。MAOは比較的高価という欠点がある。これは触媒系を高価格にする。

従って本発明の目的はオレフィンの重合に対する改良された触媒の製造法を提供する。

また本発明の目的は比較的高活性な触媒の製造法を提供する。

また本発明の目的はルイス塩基を副生物として有さないメタロセンカチオンを合成することである。

更に本発明の目的は触媒毒として生成するかも知れない副生物を制御するために出発原料を選択することの必要性を排除することである。

更に本発明の目的はプロピレンの重合における共触媒としてのメチルアルミノキサン (MAO) を排除することである。

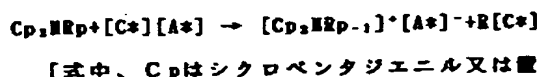
更に本発明の目的は酸化アルミニウムを含まない重合体を製造することである。

また本発明の目的は望ましくない且つ有毒なアミンを含まない重合体を製造することである。

これらの及び他の目的はイオン化剤例えばトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートをメタロセンの誘導体と混合し、そしてこの混合物をオレフィンに添加することによって達成される。

本発明はメタロセンを、活性プロトンを含むし、かつメタロセンのカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しないアニオンを有するイオン化剤でイオン化することによるオレフィンの重合用の触媒を製造することに関する。またそのアニオンはこのアニオンと反応もしない。

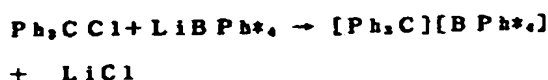
本新規な合成法において、イオン化イオン性化合物はメタロセンの中性誘導体と混合され、次の反応式に従って反応する：



セン1モル：イオン化化合物2モルである。最も好適なモル比はメタロセン1モル：イオン化化合物1モルである。混合後に、混合物を重合を行なう条件下にオレフィンに添加する。好適なオレフィンにはエチレン及びプロピレンであり、プロピレンが最も好適である。

カルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムアニオンを含むイオン性化合物例えばトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートをメタロセンの中性誘導体と混合する。トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートはメタロセンをイオン化するイオン化剤として働く。この結果カチオン性メタロセン化合物が生成する。

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネート $[Ph_3C][BPh_4]$ は次の反応式で製造される：



〔式中、Phはフェニルであり、そしてPh*は

換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第III、IV、V又はVI族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つのRだけはヒドリドであり、そしてpは1~4であり、C*はカルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムカチオンであり、そしてA*はメタロセンのカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない且つ $[Cp_2MRp-1]$ と化学的に反応しないアニオンである〕。

各反応物はメタロセンカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない溶媒中に入れられる。そのような溶媒の例はトルエン及び塩化メチレンである。好適な溶媒はトルエンである。2つの反応物を同一の溶媒に別々に溶解し、そしてメタロセン10モル：イオン化化合物1モル~メタロセン1モル：イオン化化合物1モルの範囲にあるモル比で室温下に一緒に混合する。好適なモル比はメタロセン2モル：イオン化化合物1モル~メタロ

ペンタフルオルフェニルである〕。

トリフェニルカルベニウムはカチオンである。テトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートはアニオンである。

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートは次の実験室法で製造した。 Ph_3CCl 7.1ミリモルの、塩化メチレン150cc中明黄色溶液を、塩化メチレン350cc中にスラリーとした $LiB(C_6F_5)_4$ 25gに25℃で滴下した。褐色のスラリーを30分間攪拌し、濾過した。 $[Ph_3C][BPh_4]$ 及び $LiCl$ を含む固体を塩化メチレンで洗浄した。一緒にした洗浄液及び濾液を75ccまで濃縮し、次いで迅速に攪拌しながらペンタン400cc中へ管を通して導入した。固体をペンタンで数回及び少量のトルエンで数回洗浄し、 $[Ph_3C][BPh_4]$ の明黄色の粉末を得た。収量は20g(75%)であった。

メタロセンの中性誘導体は一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、好ましくは第Ⅳ族の金属例えばチタン、ハフニウム又はジルコニウム、最も好ましくは高触媒活性に対してジルコニウム及び高分子量に対してハフニウムであり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基例えば炭素数1～20のアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキルであり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRがヒドリドならば1つのRだけがヒドリドであり、そしてpは1～4である〕

のものである。好適なメタロセンの中性誘導体は、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルである。最も好適なメタロセンの中

混合物を注射器により2ℓのジッパークレーブ(Zipperclave)反応器に添加した。この反応器にプロピレン1.0ℓを添加した。反応器の温度を70℃に設定した。反応器の内容物を攪拌した。60分間の重合期間中温度は70℃のままであった。次いでプロピレンを反応器から放出させた。反応器の内容物をアセトンで洗浄し、真空炉中で乾燥した。

この重合体を融点に関して分析した。融点は示差掃査熱量計(DSC)によった。結果を第I表に示す。

実施例Ⅱ

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート40mg及びEt(IndH₄)ZrMe₂20mgを用いる以外実施例Ⅰの方法に従った。結果を第I表に示す。

実施例Ⅲ

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート30mg及びEt(IndH₄)ZrMe₂15mgを用いて実施例Ⅰの方法を

性誘導体はエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである。

オレフィンの重合は、メタロセンを用いるオレフィンの重合に対して公知の手段により、例えばバルク、スラリー又は気相での重合により行なわれる。ポリプロピレンの場合、重合温度は-80～150℃、好ましくは25～90℃、最も好ましくは50～80℃の範囲である。

本発明を一般的に記述してきたが、次の実施例は本発明の特別な例として且つその実施と利点を示すために与えられる。従って実施例は例示のために与えられ、いずれの場合にも本明細書又は特許請求の範囲を限定する意図をもたないことが理解される。

実施例Ⅰ

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート55mgをトルエン5ccに溶解した。Et(IndH₄)ZrMe₂をトルエン5ccに溶解した。2つの溶液を室温で5分間一緒に混合して明黄色の溶液を得た。

繰り返した。反応器の温度を80℃に設定したが、温度は80℃のままであった。結果を第I表に示す。

実施例Ⅳ

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート60mg及びEt(IndH₄)ZrMe₂60mgを用いて実施例Ⅰの方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は100℃に上昇した。反応時間は10分であった。結果を第I表に示す。

実施例Ⅴ

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート55mg及びEt(IndH₄)ZrMe₂55mgを用いて実施例Ⅰの方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は160℃に上昇した。反応時間は10分であった。結果を第I表に示す。

実施例Ⅵ

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート100mg及びEt

(Ind)₃ZrMe₂ 60 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は50℃のままであった。結果を第 I 表に示す。

実施例 VII

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート 100 mg 及び Et(Ind)₃ZrMe₂ 60 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を50℃に設定したが、温度は50℃のままであった。結果を第 I 表に示す。

実施例 VIII

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート 120 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂ 80 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を70℃に設定したが、温度は100℃以上に上昇した。結果を第 I 表に示す。

実施例 IX

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタ

4 50 60 10

5 50 55 10

Et(Ind)₃ZrMe₂ [Ph₃C][BPh₄]

6 60 100 60

7 60 100 30

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂ [Ph₃C][BPh₄]

8 80 120 5

9 60 100 60

10 40 60 60

* Et(H₂Ind)₃ZrMe₂ = エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル

Et(Ind)₃ZrMe₂ = エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂ = イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジメチル

** [Ph₃C][BPh₄] = トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート

フルオルフェニル）ボロネート 100 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂ 60 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を70℃に設定したが、温度は78℃以上に上昇した。結果を第 I 表に示す。

実施例 X

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボロネート 60 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂ 40 mgを用いて実施例 I の方法を繰り返した。反応器の温度を70℃に設定した。結果を第 I 表に示す。

本発明の方法を用いる上述の実験から次の結果を得た。

第 I 表

実施例 番号	触媒 [*] mg	イオン化剤 ^{**}	時間 分
Et(Ind) ₃ ZrMe ₂ [Ph ₃ C][BPh ₄]			
1	40	55	60
2	20	40	60
3	15	30	80

実施例 番号	温度 ℃	収量 g	融点 ℃
1	70	9	138
2	50	55	138
3	80	45	131
4	50*	74	134
5	50*	135	-
6	50	19	137
7	50	11	134
8	70*	224	115
9	70**	51	-
10	70***	186	119

* 制御できない反応；ピーク反応温度 > 100℃

** 発熱；ピーク反応温度 78℃

*** 発熱

本発明によって記述した方法は、オレフィンの重合における触媒として使用される。本発明による触媒の製造法は、高活性を有する触媒を生成し、そして触媒活性を禁止しうる副生物を減ずる。この新規な合成法はルイス塩基を生成しないきれ

な反応である。本方法は第IV族のメタロセン誘導体からメチルアニオンを除去することによって活性な触媒を生成する。

明らかに本発明の多くの改変及び変化は上記の教示を参考にして可能である。それ故に特許請求の範囲内において、本発明は本明細書に特に記述したもの以外にも実施しうることを理解すべきである。

本発明の特徴及び態様は以下の通りである。

1. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、そして

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させる、

ことを含んでなる、但し

メタロセンの中性誘導体が一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置

4. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン10モル：イオン化化合物1モルからメタロセン1モル：イオン化化合物10モルまでの範囲にある上記3の方法。

5. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン2モル：イオン化化合物1モルからメタロセン1モル：イオン化化合物2モルまでの範囲にある上記4の方法。

6. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン1モル：イオン化化合物1モルである上記5の方法。

7. 金属がチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である上記4の方法。

8. 金属がハフニウムである上記7の方法。

9. 金属がジルコニウムである上記7の方法。

10. Rが炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記9の方法。

換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第III、IV、V又はVI族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つのRだけはヒドリドであり、そしてpは1～4である]

のものであり、

イオン化イオン性化合物は活性プロトンを含むせず且つカルボニウム、オキシニウム又はスルホニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物のアニオンは、メタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず且つメタロセンカチオンと化学的に反応しない、触媒の製造法。

2. 混合前に、イオン化イオン性化合物を、メタロセンカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない溶媒に溶解する上記1の方法。

3. 混合前に、メタロセンの中性誘導体を別に同一の溶媒に溶解する上記2の方法。

11. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記10の方法。

12. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである上記11の方法。

13. イオン性化合物がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートである上記12の方法。

14. 溶媒がトルエンである上記13の方法。

15. a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性誘導体と混合し、

b) メタロセンがイオン化イオン性化合物によってイオン化され且つメタロセンカチオンが触媒として働くイオン対が生成するように、イオン化イオン性化合物及びメタロセンの中性誘導体を接触させ、そして

c) この触媒を重合条件下にオレフィンと接触させる、

ことを含んでな、但し

メタロセンの中性誘導体が一般式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但し1つのRだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものであり、

イオン化イオン性化合物は活性プロトンを含わず且つカルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物のアニオンは、メタロセンカチオンに配位せず或いはゆるくしか配位せず且つメタロセンカチオンと化学的に反応しない、

22. 金属がハフニウムである上記21の方法。

23. 金属がジルコニウムである上記21の方法。

24. Rが炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記23の方法。

25. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記24の方法。

26. メタロセンの中性誘導体がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである上記25の方法。

27. イオン性化合物がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートである上記26の方法。

28. 溶媒がトルエンである上記27の方法。

オレフィンの重合法。

16. 混合前に、イオン化イオン性化合物を、メタロセンカチオンに配位しない又はゆるくしか配位しない溶媒に溶解する上記15の方法。

17. 混合前に、メタロセンの中性誘導体を別に同一の溶媒に溶解する上記16の方法。

18. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン10モル：イオン性化合物1モルからメタロセン1モル：イオン性化合物10モルまでの範囲にある上記17の方法。

19. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン2モル：イオン性化合物1モルからメタロセン1モル：イオン性化合物2モルまでの範囲にある上記18の方法。

20. メタロセンの中性誘導体とイオン性化合物のモル比がメタロセン1モル：イオン性化合物1モルである上記19の方法。

21. 金属がチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第Ⅳ族の金属である上記18の方法。

29. -80~150℃の範囲の反応温度で開始する上記28の方法。

30. 25~90℃の範囲の反応温度で開始する上記29の方法。

31. 50~80℃の範囲の反応温度で開始する上記30の方法。

特許出願人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

